

中華民國第 52 屆中小學科學展覽會 作品說明書

國中組 化學科

第二名

最佳創意獎

030213

七彩的白色小球—探討奈米自組裝變項的交互
作用

學校名稱：臺北市立天母國民中學

作者： 國一 江浩瑜 國一 林雨萱 國一 蔡承佑	指導老師： 王禮章 羅文杰
---	-----------------------------

關鍵詞：聚苯乙烯、自組裝、光子晶體

摘 要

光子晶體製程，是以苯乙烯為單體，十二烷基硫酸鈉為分散劑，過硫酸鉀當做起始劑，提供自由基誘發自組裝聚合反應，形成奈米到微米級的白色聚苯乙烯膠態溶液。將此膠態溶液滴於玻片上，以 50~55°C 加熱，在蒸散過程中，藉由毛細、界面力作用，自組裝結晶，從無序結構，變成有序的聚苯乙烯光子晶體，透過光照呈現艷麗色彩。由探討製程條件，發現：

1. 加熱時間、溫度、單體濃度、分散劑與起始劑濃度，會影響自組裝晶體球尺寸
2. 由球體自組裝變項，歸納製程間的交互作用
3. 由球體尺寸對色光波長折射，發展簡易尺寸檢測法

實驗發現：利用變因間的交互作用，除簡化流程，降低製作難度外，還可調配製造出不同尺寸的聚苯乙烯球，進而自組裝出各種顏色的光子晶體！

關鍵詞：聚苯乙烯、自組裝、光子晶體

壹、研究動機

奈米 (Nanometer) 是當今最熱門的名詞，我們生活的週遭多有相關：蓮花效應的自潔功能、海龜龍蝦體內的磁奈米導航、壁虎的爬牆能力以及彩蝶效應的光子晶體結構，這些都是奈米現象。尺寸為十億分之一公尺的奈米科技，涵蓋範圍甚廣，舉凡物理、化學、生物及工程應用等，其創造出的全新功能產品，被視為下一代工業革命的技術源頭。

自然界中，有些生物的顏色特別繽紛燦爛，讓人驚艷不已，有的因觀看角度不同，還能呈現彩虹般的色澤變化，如蝴蝶的翅膀及甲蟲殼。早先還以為，這是生物體內所含的色素發生改變的關係，後來參加奈米科學營，才知道是光子晶體的顯微結構所造成。

光子晶體是一種非常有序的粒子陣列，球狀粒子的週期性規則陣列，會形成出空隙陣列，而這種陣列可當作可見光的繞射光柵。我們參加奈米探究營時發現，平時以為是白色的 PS 球 (俗稱寶麗龍)，竟然有艷麗豐富的顏色變化，於是我們研究探討製作各種大小尺寸的 PS 球光子晶體。

貳、研究目的

- 一、了解聚苯乙烯光子晶體的製程與條件
- 二、探討影響苯乙烯單體自組裝聚合的變因
- 三、歸納聚苯乙烯自組裝變因對聚苯乙烯球尺寸大小的影響
- 四、由變因間的交互作用，提供簡化製程的建議，進而組裝各種顏色的光子晶體

參、研究設備及器材

一、實驗藥品

- (一)原料：苯乙烯(Styrene)
- (二)溶劑：去離子水 Deionized water
- (三)分散劑：十二烷基硫酸鈉(Sodium dodecyl sulfate, SDS)
- (四)起始劑：過硫酸鉀(Potassium persulfate, KPS)

二、實驗器材：

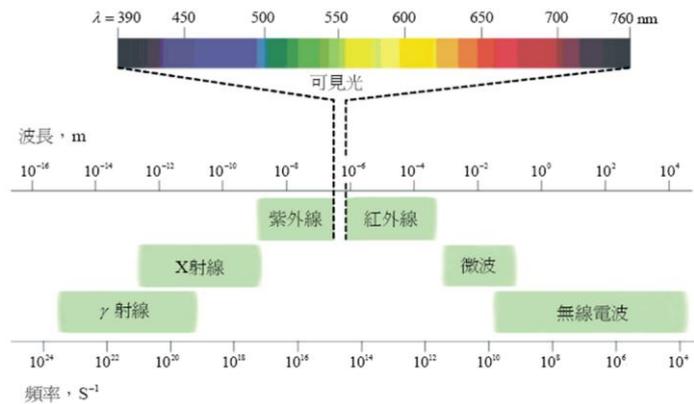
量筒、滴管、燒杯、溫度計、有蓋玻璃瓶(50ml)、安全吸球、吸量管(1mL、2mL、25mL)、量杯、載玻片

三、實驗儀器：電子天平、磁石加熱攪拌器、UV 光譜儀、手錶

肆、研究過程與方法

一、相關文獻整理

(一)波長與顏色：光的顏色與其本身的波長 λ 有關。將光在不同波長的區段區分命名為**紫外線** ($<390\text{nm}$)、**可見光**($390\sim 760\text{nm}$)、**紅外線**($>760\text{nm}$)。



(二)光子晶體(photonic crystal)：當晶體的粒子大小和光波波長尺度相當且是有序週期性的排列

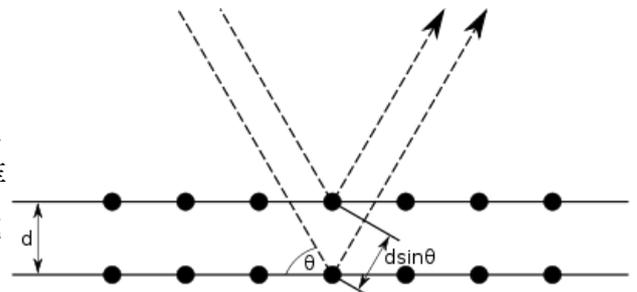
時，會形成一種可限制光子行動的週期性結構，就是**光子能隙結構晶體**或簡稱**光子晶體**。它的概念是西元 1987 年由 Yablonovitch 及 John 分別提出，是一個能與光產生交互作用的週期性結構材料。自然界與生物界的光子晶體例子很多，如澳洲的蛋白石、蝴蝶的翅膀，及澳洲海老鼠的毛髮等。當**光入射時其週期性結構會產生干涉光波**，**當建設性干涉光波增強**，**破壞性干涉衰減時**，即產生**光子能隙**(Photonic band gap, PBG)，如同半導體的電子能隙結構(Electronic band gap)，使光可受到限制與控制而達到高反射率及高色散，因此**光子晶體也被稱為光的半導體**。

(三)布拉格定律(Bragg's Law)：當入射光波**波長**和晶體的**粒子間距長度**相當時，就會產生布拉格繞射，入射光會被系統中的粒子，以鏡面形式散射出去，會依照布拉格定律所示，進行干涉。對於晶體固體，光波被晶格平面所散射，各相鄰平面間的距離為 d 。當被各平面散射出去的波進行建設性干涉時，它們的相位依然相同，亦即波的路徑差為波長的整數倍。干涉波的路徑差為 $2d\sin\theta$ ，其 θ 為散射角，由此可得

$$\text{布拉格方程式： } 2d\sin\theta = n\lambda$$

其中 n ：整數、 λ ：入射波長、 d ：粒徑、 θ ：入射與散射平面夾角

圖為布拉格繞射。兩束相同波長及相的輻射，向著晶體前進，最後被裡面的兩個原子所散射出去。下面的光束被散射後，比上面的束多行了 $2d\sin\theta$ 的距離。當這個距離等於輻射**波長的倍數**時，散射後的兩束輻射就會產生**建設性干涉**。



(四)自組裝(Self-Assembly or Self)：自組裝(self-assembly)為系統之構成元素(components；如分子)在不受人類外力之介入下，自行聚集、組織成規則結構的現象，例如分子的結晶即是一種自組裝現象。自組裝程序的發生通常會將系統從一個**無序**(disordered)的狀態轉化成一個**有序**(ordered)的狀態。在這個過程中**系統自發性地朝向自由能較低的一方進行**。高分子自組裝是指分子間通過**氫鍵**、**靜電**相互作用、**疏水親油**作用、**凡德瓦爾力**等弱作用力推動下自發形成的熱力學穩定且結構有序的超分子結構的過程。

二、聚苯乙烯(PS)光子晶體實驗的流程

溶液配製	起始劑溶液	以 30cc 的去離子水，溶解 1200mg 的過硫酸鉀	
界面活性劑溶液	以 50cc 的去離子水，溶解 720mg 的十二烷基硫酸鈉		
步驟	材料與做法	無分散劑製程	有分散劑製程
一	去離子水	吸取 49mL 注入有蓋的瓶中	吸取 48mL 注入有蓋的瓶中
	隔水加熱	溫度保持在 70~75°C 之間	
	磁子攪拌	攪拌速率為 900rpm	
	排氣	打開蓋子 30 分鐘利用水蒸氣排除瓶內的空氣	
二	苯乙烯	加入 1mL 有蓋的瓶中	
	繼續隔水加熱	10 分鐘	
三	分散劑(界面活性劑)	無	加入 1mL
	起始劑	加入 1mL	
	絕氣	蓋上蓋子	
四	繼續隔水加熱	3 小時	
五	塗佈	將聚合產生之聚苯乙烯乳液，滴於載玻片上	
	烘乾	再將滴有聚苯乙烯乳液玻片，置於加熱器上	
	加熱溫度	以 55°C 的溫度加熱，待結晶出現	
六	觀察記錄	晶體顏色、PS 球大小（光譜儀實測）	

ps：經實驗發現，加熱器上烘乾溫度太高，會影響其自組裝效果，實測結果以 50~55°C 較佳

三、實驗操作過程



四、變因探討與實驗設計

在製做聚苯乙烯(PS)光子晶體時，發現有很多變因，似乎會影響晶體自組裝的結果，如**材料**：苯乙炔、去離子水、十二烷基硫酸鈉與過硫酸鉀的量；以及**製程**條件：熱浴溫度與加熱時間。有必要找出將這些變項的影響，才能控制晶體的尺寸與品質。因此在兩種標準製程(有、無**分散劑**)下，分別調控苯乙炔、去離子水、過硫酸鉀、熱浴溫度與作用時間等變項



聚合之聚苯乙烯乳液

(一)無分散劑的實驗設計

甲、**加熱時間**對 PS 球大小的影響

操作：標準製程下，將**步驟四**隔水加熱 3hr，改為**每小時抽約 2mL 溶液滴於玻片上，至 4hr 止**

記錄：1、1.5、2、2.5、3、3.5、4hr，七種加熱時間，所聚合 PS 球的尺寸

乙、**苯乙炔的濃度**對 PS 球大小的影響

操作：標準製程下，將**步驟二**苯乙炔的量 1mL，改為**將 1mL、1.5mL、2mL、2.5mL、3mL、3.5mL、4mL 苯乙炔，分別加入七個瓶中**

記錄：1mL、2mL、3mL、4mL、5mL 五種濃度的苯乙炔，所聚合 PS 球的尺寸

丙、**去離子水的量**對 PS 球大小的影響

操作：標準製程下，將**步驟一**去離子水的量 49mL，改為**將 9mL、19mL、29mL、39mL、49mL 的去離子水，注入有蓋的瓶子中**

記錄：9mL、19mL、29mL、39mL、49mL 五種數量的去離子水，所聚合 PS 球的尺寸

丁、**起始劑的濃度**對 PS 球大小的影響

操作：標準製程下，將**步驟三**去離子水與起始劑的體積(mL)比 49:1，改為**49:1、48:2、47:3、46:4 四種起始劑濃度**

記錄：49:1、48:2、47:3、46:4 四種濃度的起始劑，所聚合 PS 球的尺寸

戊、**熱浴溫度**對 PS 球大小的影響

操作：標準製程下，將**步驟一**的熱浴溫度 70~75°C，改為**70~75°C、80~85°C、90~95°C 三種熱浴溫度**

記錄：70~75°C、80~85°C、90~95°C 三種熱浴溫度，所聚合 PS 球的尺寸

(二)有分散劑的實驗設計

甲、**界面活性劑的濃度**對 PS 球大小的影響

操作：標準製程下，將**步驟三**去離子水與起始劑的體積(mL)比 49:1，改為**去離子水、分散劑、起始劑的體積(mL)比，48:1:1、47:2:1、46:3:1、45:4:1、44:5:1** 五種分散劑的濃度

記錄：48:1:1、47:2:1、46:3:1、45:4:1、44:5:1 五種分散劑的濃度，所聚合 PS 球的尺寸

乙、**起始劑的濃度**對 PS 球大小的影響

操作：標準製程下，將**步驟三**去離子水與起始劑的體積(mL)比 49:1，改為**去離子水、分散劑、起始劑的體積(mL)比，47:2:1、46:2:2、45:2:3、44:2:4、43:2:5** 五種起始劑的濃度

記錄：47:2:1、46:2:2、45:2:3、44:2:4、43:2:5 五種起始劑的濃度，所聚合 PS 球的尺寸

丙、**去離子水的量**對 PS 球大小的影響

操作：有**分散劑標準製程**下，將**步驟一**去離子水的量 48mL，改為增加將**8mL、18mL、28mL、38mL、48mL** 的去離子水，注入有蓋的瓶子中

記錄：8mL、18mL、28mL、38mL、48mL 五種數量的去離子水，所聚合 PS 球的尺寸



伍、研究結果

一、無分散劑參於聚合之聚苯乙烯 (PS) 光子晶體

實驗一：加熱時間對 PS 球大小的影響

結果：

1. 顏色由紫色轉為綠色，最後變成紅色
2. 實驗測得隨著聚合時間的增加，PS 球顆粒也隨之變大
3. 聚合時間達 3 小時，晶體顏色呈紅色，顆粒大小為 273.7nm
4. 隨加熱時間持續延長，其顆粒大小與色澤沒有改變

表 5-1：改變苯乙烯聚合時間、顆粒大小與色澤變化

反應試液			製程條件		成品規格	
苯乙烯 (mL)	過硫酸鉀 (M)	十二烷基硫酸鈉 (M)	加熱溫度 (°C)	加熱時間 (hr)	PS 尺寸 (nm)	PS 晶體顏色
1	0.003	0	70~75	1	167.6	紫
1	0.003	0	70~75	1.5	211.8	綠
1	0.003	0	70~75	2	235.0	綠
1	0.003	0	70~75	2.5	260.0	橙
1	0.003	0	70~75	3	273.7	紅
1	0.003	0	70~75	3.5	273.7	紅
1	0.003	0	70~75	4	273.7	紅

發現：聚合完成時間約為 3 小時；不足 3 小時顆粒較小，隨時間增加，會聚合成更大的顆粒。其聚合時間、顆粒大小及色澤的的變化，如表 1 所示。

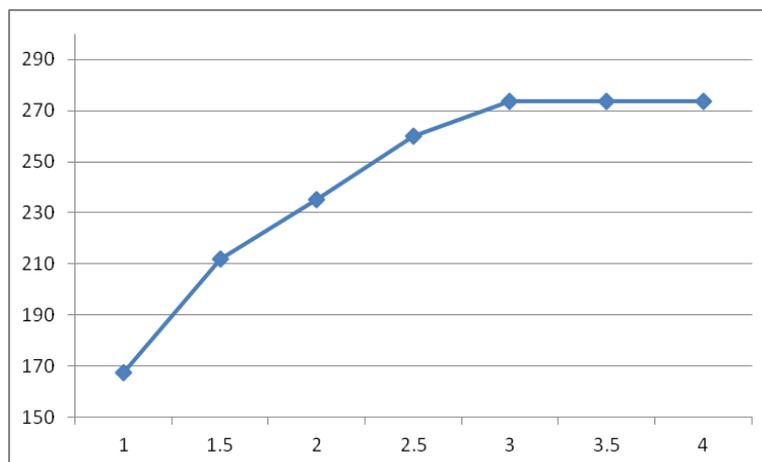


圖 5-1：改變苯乙烯聚合時間對顆粒大小的影響

實驗二：苯乙烯的濃度對 PS 球大小的影響

結果：

- 1.本實驗是探討聚苯乙烯光子晶體在無分散劑參與於聚合過程中，改變苯乙烯體積的添加量，對晶體顆粒大小的影響。實驗結果示，**苯乙烯添加體積愈多，PS 球顆粒會變大。**實驗得到結果，如表 2 所示。

表 5-2：改變苯乙烯體積，形成不同的 PS 球顆粒大小

反應試液			製程條件		成品規格	
苯乙烯 (mL)	過硫酸鉀 (M)	十二烷基硫酸鈉 (M)	加熱溫度 (°C)	加熱時間 (hr)	PS 尺寸 (nm)	PS 晶體顏色
1	0.003	0	70~75	3	273.7	紅
1.5	0.003	0	70~75	3	290.0	紅
2	0.003	0	70~75	3	304.6	白
2.5	0.003	0	70~75	3	309.0	白
3	0.003	0	70~75	3	312.1	白
3.5	0.003	0	70~75	3	315.0	白
4	0.003	0	70~75	3	316.7	白

實驗三：去離子水的量對 PS 球大小的影響

結果：

- 1.本實驗為探討去離子水體積的改變，對晶體顆粒大小的影響。實驗結果得知：**去離子水的劑量愈多，PS 球顆粒愈小**，但當去離子水為 **10 mL** 時，**晶體顏色呈白色**（表示顆粒大），如表 3 所示。

表 5-3：改變去離子水劑量形成不同尺寸的 PS 球

反應試液			製程條件		成品規格	
苯乙烯 (mL)	過硫酸鉀 (mL)	十二烷基硫酸鈉 (M)	溶液體積 (mL)	加熱時間 (hr)	PS 尺寸 (nm)	PS 晶體顏色
1	1	0	10	3	大尺寸	白
1	1	0	20	3	320.2	白
1	1	0	30	3	293.3	紅
1	1	0	40	3	279.0	紅
1	1	0	50	3	273.7	紅

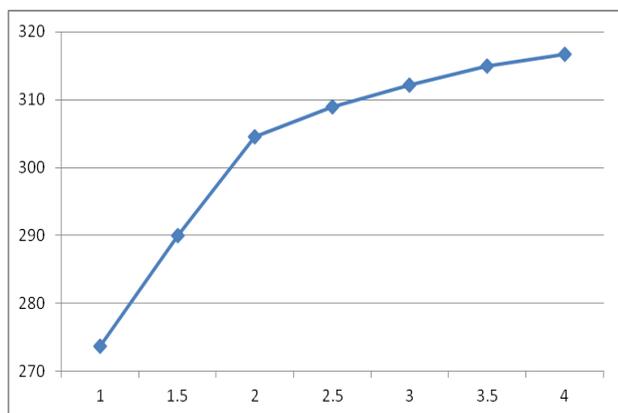


圖 5-2：苯乙烯濃度對聚合顆粒大小的影響

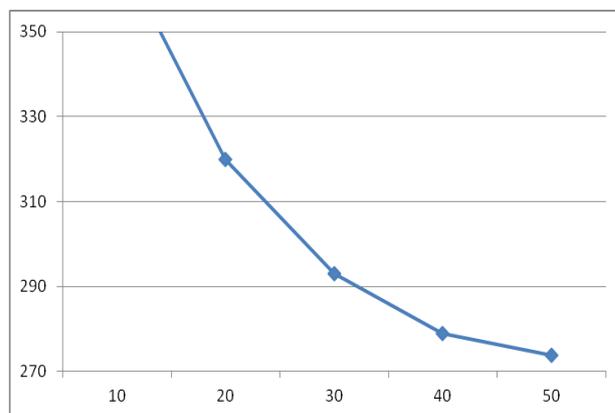


圖 5-3：去離子水劑量對聚合顆粒大小的影響

實驗四：起始劑的濃度對 PS 球大小的影響

結果：

- 1.本實驗探討起始劑過硫酸鉀量的改變，對晶體顆粒大小的影響，反應與結果如表 4 所示。
由表 4 結果可知：聚合過程中，加入**起始劑過硫酸鉀的量愈多，產生的 PS 球顆粒愈小。**

表 5-4：改變過硫酸鉀量形成不同尺寸的 PS 球

反應試液			製程條件		成品規格	
苯乙烯 (mL)	過硫酸鉀 (M)	十二烷基硫酸鈉 (M)	加熱溫度 (°C)	加熱時間 (hr)	PS 尺寸 (nm)	PS 晶體顏色
1	0.0015	0	70~75	3	315.0	白
1	0.003	0	70~75	3	273.7	紅
1	0.0045	0	70~75	3	251.0	橙
1	0.006	0	70~75	3	235.0	綠

實驗五：熱浴溫度對 PS 球大小的影響

結果：

- 1.本實驗探討當加熱苯乙烯，其溫度高於 70°C 時，對 PS 球晶體顆粒大小的影響。透過 70~75 °C、80~85°C 及 90~95°C 等不同加熱溫度的測量，可知當**加熱溫度愈高時，PS 球顆粒則愈小**，實驗結果如表 5 所示。

表 5-5：溫度不同形成不同大小尺寸的 PS 球

反應試液			製程條件		成品規格	
苯乙烯 (mL)	過硫酸鉀 (M)	十二烷基硫酸鈉 (M)	加熱溫度 (°C)	加熱時間 (hr)	PS 尺寸 (nm)	PS 晶體顏色
1	0.003	0	70~75	3	273.9	紅
1	0.003	0	80~85	3	207.6	綠
1	0.003	0	90~95	3	198.0	藍

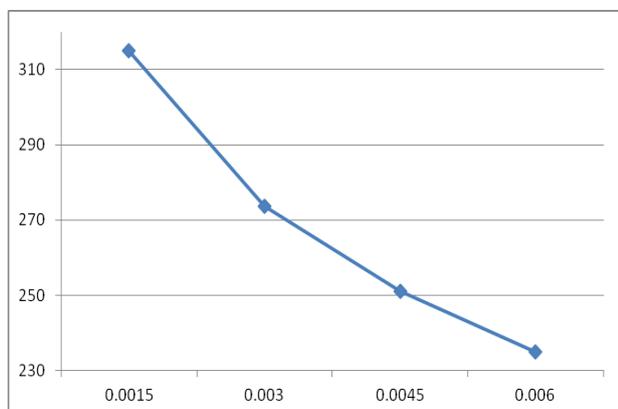


圖 5-4：起始劑濃度對聚合顆粒大小的影響

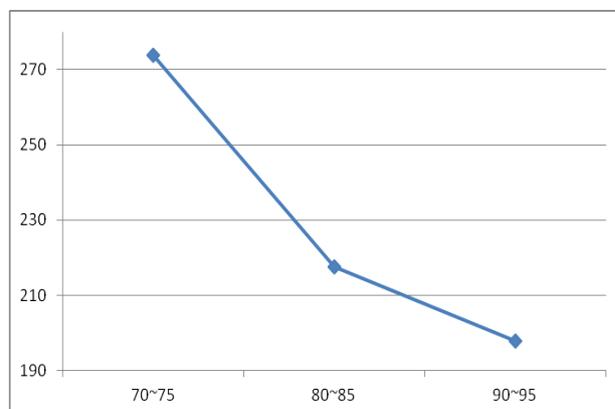


圖 5-5：熱浴溫度對聚合顆粒大小的影響

二、有分散劑參於聚合之聚苯乙烯 (PS) 光子晶體

實驗六：界面活性劑的濃度對 PS 球大小的影響

結果：

1. 本實驗探討分散劑十二烷基硫酸鈉量的改變，對晶體顆粒大小的影響。實驗結果得知：**分散劑的量愈大，形成 PS 球顆粒就愈小**，如表 5-6A 所示。

表 5-6A：改變分散劑十二烷基硫酸鈉量形成不同尺寸的 PS 球(苯乙烯 1mL)

反應試液			製程條件		成品規格	
苯乙烯 (mL)	過硫酸鉀 (M)	十二烷基硫酸鈉 (M)	加熱溫度 (°C)	加熱時間 (hr)	PS 尺寸 (nm)	PS 晶體顏色
1	0.003	0	70~75	3	273.7	紅
1	0.003	0.001	70~75	3	246.4	橙
1	0.003	0.002	70~75	3	224.0	綠
1	0.003	0.003	70~75	3	203.8	藍
1	0.003	0.004	70~75	3	161.6	紫

2. 若等比例增加分散劑十二烷基硫酸鈉與苯乙烯的量，對晶體顆粒大小的影響。實驗結果發現：**分散劑與苯乙烯的量相互加成，所形成的 PS 球顆粒會較小**，如表 5-6B 所示。

表 5-6B：改變分散劑十二烷基硫酸鈉量形成不同尺寸的 PS 球(苯乙烯 2mL)

反應試液			製程條件		成品規格	
苯乙烯 (ml)	過硫酸鉀 (M)	十二烷基硫酸鈉 (M)	加熱溫度 (°C)	加熱時間 (hr)	PS 尺寸 (nm)	PS 晶體顏色
2	0.006	0.002	70~75	3	300.0	白
2	0.006	0.003	70~75	3	223.2	綠
2	0.006	0.004	70~75	3	184.6	紫
2	0.006	0.005	70~75	3	162.8	淡紫
2	0.006	0.01	70~75	3	小尺寸	透明

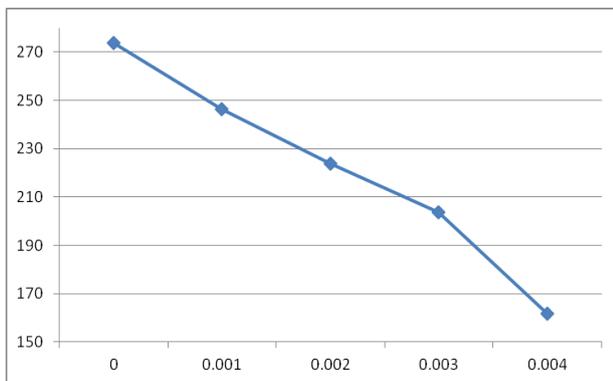


圖 5-6A：分散劑濃度對聚合顆粒大小的影響

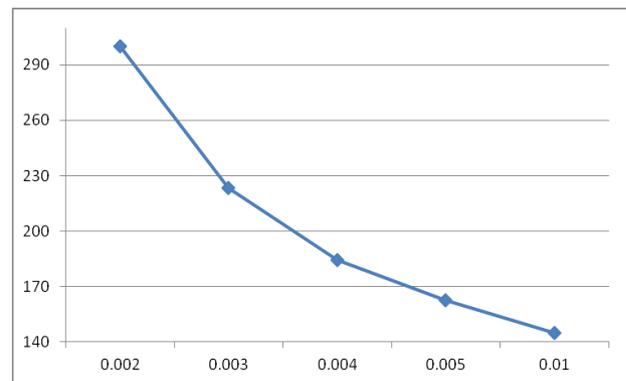


圖 5-6B：分散劑與 PS 濃度對聚合的影響

實驗七：起始劑的濃度對 PS 球大小的影響

結果：

- 1.本實驗透過起始劑量的改變，對 PS 球顆粒大小的影響，反應與結果如表 7 所示。由表 7 結果可知：聚合過程中，加入**起始劑過硫酸鉀的量愈多，產生的 PS 球顆粒愈小**。

表 5-7：改變過硫酸鉀的量形成不同尺寸的 PS 球

反應試液			製程條件		成品規格	
苯乙烯 (mL)	過硫酸鉀 (M)	十二烷基硫酸鈉 (M)	加熱溫度 (°C)	加熱時間 (hr)	PS 尺寸 (nm)	PS 晶體顏色
1	0.00075	0.002	70~75	3	247.4	橙
1	0.0015	0.002	70~75	3	240.0	黃
1	0.003	0.002	70~75	3	224.0	綠
1	0.0045	0.002	70~75	3	201.0	藍綠
1	0.006	0.002	70~75	3	168.2	紫

實驗八：去離子水的量對 PS 球大小的影響

結果：

- 1.本實驗探討去離子水的量，對 PS 球顆粒大小的影響。實驗結果得知：**去離子水的劑量愈多，PS 球顆粒愈小**，但當去離子水為 **10 mL** 時，**晶體顏色呈白色**（表示顆粒大），如表 8 所示。

表 5-8：改變去離子水劑量形成不同尺寸的 PS 球

反應材液			製程條件		成品規格	
苯乙烯 (mL)	過硫酸鉀 (mL)	十二烷基硫酸鈉 (mL)	溶液體積 (mL)	加熱時間 (hr)	PS 尺寸 (nm)	PS 晶體顏色
1	1	2	10	3	大尺寸	白
1	1	2	20	3	316.0	紅
1	1	2	30	3	275.4	黃
1	1	2	40	3	240.0	綠
1	1	2	50	3	224.0	綠

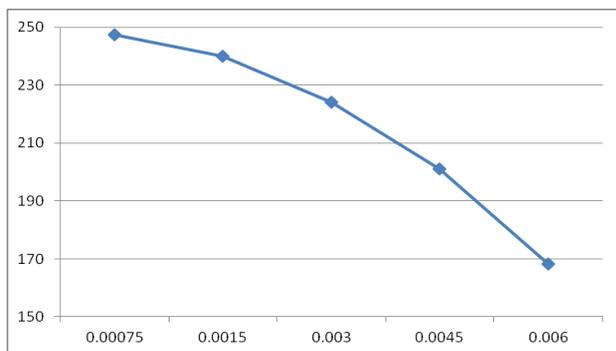


圖 5-7：起始劑濃度對聚合顆粒大小的影響

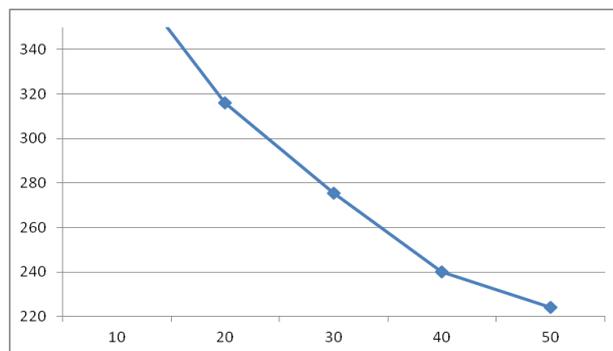


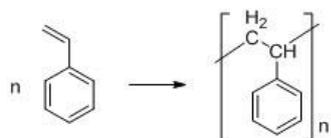
圖 5-8：去離子水劑量對聚合顆粒大小的影響

陸、討 論

討論一：整理實驗奈米自組裝效應的機制

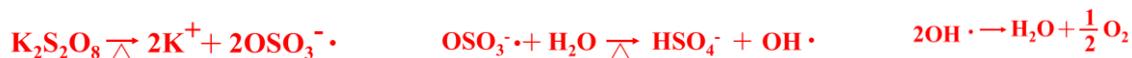
一、聚苯乙烯 (Polystyrene)，簡稱 PS，它是一種**熱塑性**物質，以苯乙烯為單體，利用**過硫酸鉀**產生**自由基**而**聚合**，在**界面活性劑**作用下可聚合出尺寸均勻的 PS 球。苯乙烯具微毒性，實驗應在通風櫥中進行，且要保持實驗室空氣流通。

二、聚苯乙烯 (Polystyrene)，簡稱 PS，以苯乙烯為單體，聚合而成的**熱塑性聚合物**。



三、苯乙烯為**非極性**物質，在**極性溶液**中行聚合反應時，因**內聚力**的作用而成**球狀體**的聚苯乙烯。

四、在此實驗中以**過硫酸鉀**當作**氧化劑**，使**苯乙烯**產生**自由基**而引發**聚合**反應。其反應機制如下：



五、在實驗(一)中，我們發現隨著作用時間的增加，PS 球會聚合成更大的顆粒，但在 3 小時後，PS 球的顆粒大小不再改變，表示聚合反應已完成，亦即**完全聚合時間須 3 小時**。

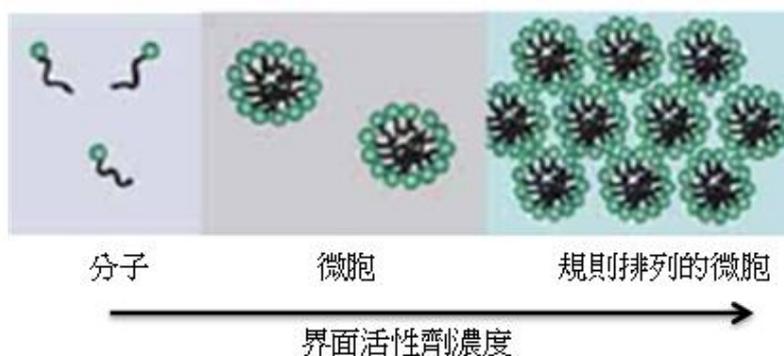
六、在實驗(二)、實驗(三)及實驗(八)中我們得知：**苯乙烯的用量增加或濃度愈大**，愈多的苯乙烯聚集參與聚合，使聚合物的臨界鍵長增大，而使其在成核階段形成的初級粒子和次級粒子的數目減少，因此最終導致 **PS 球顆粒增大**。

七、在實驗(四)中，發現**起始劑濃度增加**，**PS 球顆粒會變小**。是因產生更多的**自由基**，也就是有較多的「核」，會**形成較多的 PS 球**，所以顆粒變小。

八、**溫度愈高**，**反應速率就愈快**，在**較短時間內就完成了聚合作用**，不利於單體分子的**凝聚**，因此不利於顆粒的長大。在實驗(五)中，**90~95°C**的熱浴條件下，加熱 5 分鐘，就形成白色膠態溶液；**70~75°C**的熱浴條件下，加熱 10 分鐘，溶液仍呈無色澄清狀態。起始劑(過硫酸鉀)在加熱條件下，才會產生自由基，**70°C 以下的溫度**，**苯乙烯的聚合反應效率非常差**，故而實驗未探討較低的溫度。

九、界面活性劑(十二烷基硫酸鈉)具**親水基**(**極性端**)及**親油基**(**非極性端**)。當界面活性劑

溶於水中時，其親油基向內集成一團球狀而將親水基向外伸展以便和水接觸。而當界面活性劑溶於油中時反而親水基向內，親油基外展以便和油接觸。使水和聚苯乙烯球間的界面張力（表面張力）降低。當界面活性劑的濃度很小的時候，其配向是雜亂無章的，但到某一濃度以上時，則大約 50 至 150 個分子左右聚成一小集團稱為「微胞」。分子首先自行聚集成成微胞，在高濃度時，這些微胞間的作用力促使其在水溶液中做規則的分布，是故十二烷基硫酸鈉在此實驗中當作分散劑。

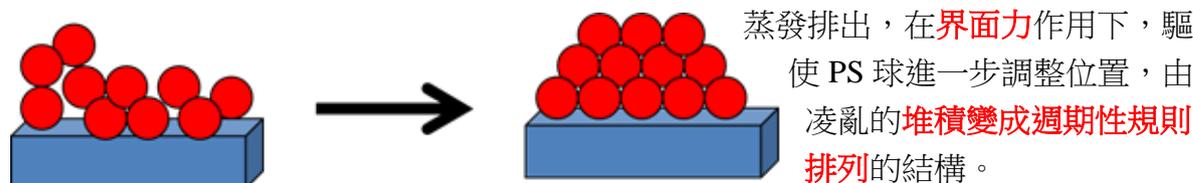


十、隨着分散劑用量的增加，聚苯乙烯球的粒徑變小，粒子數目增多。一方面，微胞對聚苯乙烯球的穩定作用增強，從而對聚苯乙烯球的凝聚產生阻礙作用；另一方面，微胞會增加介質的粘度，也就增大了聚苯乙烯球間相互碰撞的阻力，使成核數目增多，這樣每個成核微球得到的單體量就會減少，最後導致粒徑變小。實驗(六)結果：分散劑的量愈大，形成晶體顆粒就愈小。

十一、分散劑(SDS)用量增大，粒徑分布變窄(由光譜儀檢測得知)，亦即形成粒徑較一致的聚苯乙烯球。這是由於 SDS 用量增加時，使聚苯乙烯球數目增多，聚苯乙烯球的總表面積增大，捕捉效率提高，有效地抑制了“二次成核”，保證了聚苯乙烯球均勻生長。

十二、磁子攪拌的快慢，在有分散劑作用下，對顆粒的大小，沒有明顯的差異；但在沒有分散劑作用下，磁子較慢的轉速(300rpm)，得到的 PS 球粒徑分布較廣。是因苯乙烯在極性溶液(水)中分布不均勻所致。

十三、吸取微量實驗得到的膠體溶液，滴加在玻璃片上，膠體溶液上的毛細力會驅使 PS 球進行初步的聚集，但不規則的排列在基材表面。若慢慢加熱蒸發效應，使粒子孔隙間的水蒸發排出，在界面力作用下，驅使 PS 球進一步調整位置，由凌亂的堆積變成週期性規則排列的結構。

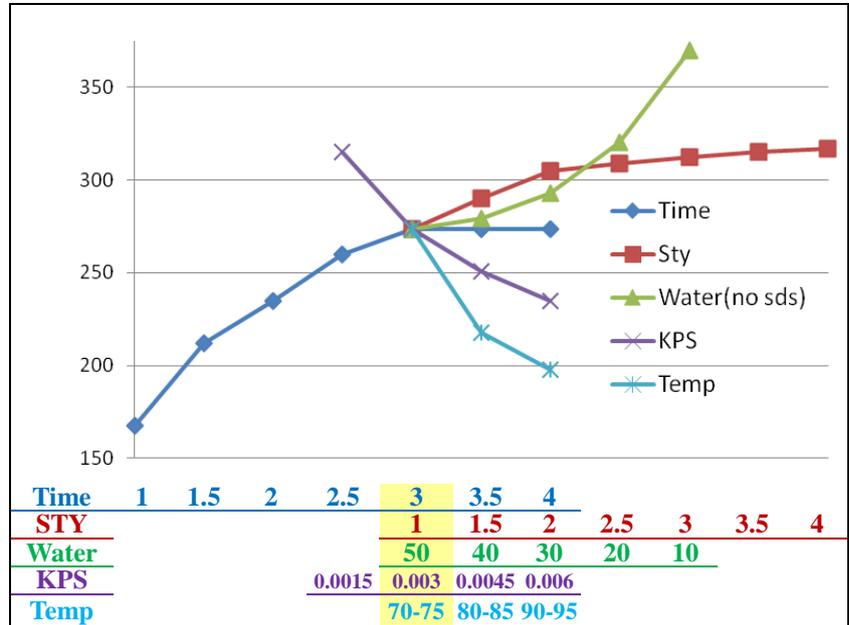


十四、自組裝和所有自發反應一樣，會使系統達到最低自由能的狀態，若蒸散時溫度太高，粒子擾動的速率快，不利於膠體規則排列，但溫度太低結晶速率就很慢，理想的自組裝溫度以 50~55℃ 為佳。

討論二：探討自組裝變項間的相互影響

一、無分散劑製程變項間的相互影響：由實驗 1~5 發現：苯乙烯(1ml)、起始劑(0.0015ml)、去離子水(49ml)、加熱時間(3hr)、溫度(70-75°C)等變項相同，若以此做為**共項點**，便可交叉比對出各變項間的聚合效應。

1. 苯乙烯(PS)、加熱時間增加可使 PS 球尺寸**變大**；而**水量、起始劑(KPS)、加熱溫度**則會**抑止**聚合尺寸成長。
2. 故若要聚合較**大尺寸**的 PS 球，時間以 **2.5~3(hr)** 為佳，效果以：**減少水量 > 減少 KPS 濃度 > 增加 PS 濃度**
3. 反之要聚合較**小尺寸** PS 球，時間不宜過長(**1~2hr**)，效果以：**提高溫度 > 增加 KPS 濃度 > 降低 PS 濃度 > 增加水量**

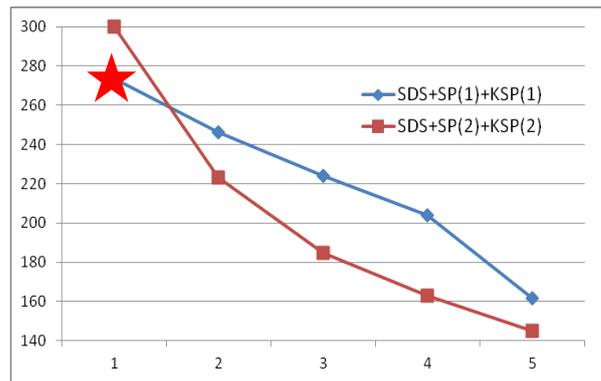


4. 聚合效應是以單一變項進行比較，若要探討多重變項複合的加乘(或消弱)影響，由於數據有限及無法推估化學反應的交互作用，以此做為本實驗的研究限制。

二、比較分散劑製程變項間的相互影響：

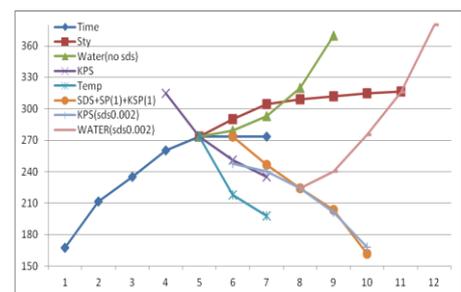
(一)分散劑與苯乙烯的相互影響：由同時改變苯乙烯與分散劑的量，再比對無分散劑製程可發現，三者對聚合尺寸的影響(★為**共項點**)

1. 標準製程下，利用**分散劑**濃度，可有效控制(降低)聚合的**尺寸**。
2. 若等比例增加苯乙烯與分散劑的量，兩者**量少**時，聚合顆粒**較大**，可看出分散劑的作用不明顯；但當兩者**量多**，所聚合顆粒**小**，較能發揮分散劑的作用。
3. 較高濃度的分散劑，有助於較多量的苯乙烯，在短時間進行小尺寸的聚合反應。



(二)分散劑對製程變項間的交互加成效應

由共項點來比較各種製程變項可看出，分散劑的作用可以有效減少苯乙烯聚合的尺寸，不僅如此，它還能**延伸並擴大**顆粒尺寸的**聚合範圍**。這對製程的簡化與改良，相當具有價值。



1. 比較無分散劑共項點 (★)，與有分散劑共項點 (★) 兩者有些微差距 (273.7→224 nm)。
2. 但要是加上起始劑與去離子水的交互加乘後，差距有明顯的放大。
3. 但**加乘放大**，屬於**分散劑**作用，還是**起始劑**與**去離子水**本身的效應，則要在**無分散劑**製程下，交叉比較純效應(圖 6-1、6-1)。

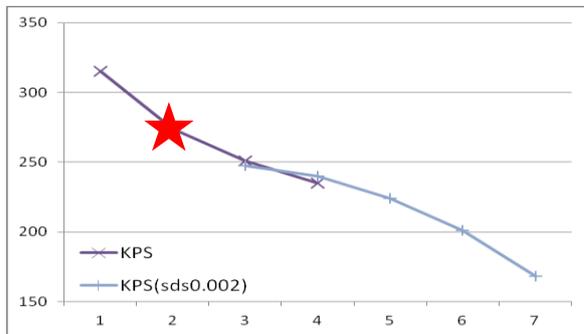
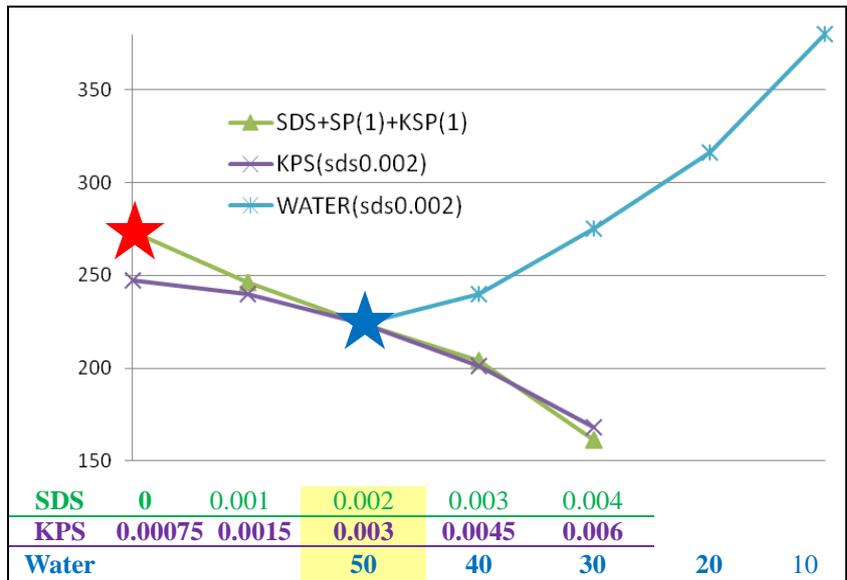


圖 6-1：分散劑作用對起始劑的影響

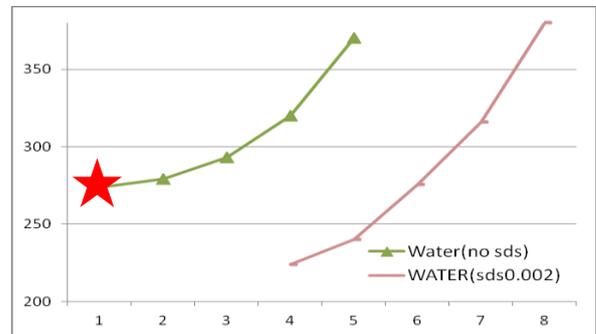
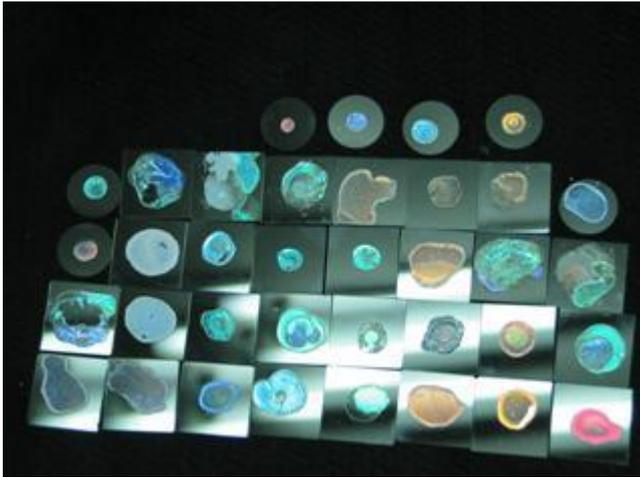


圖 6-2：分散劑作用對去離子水的影響

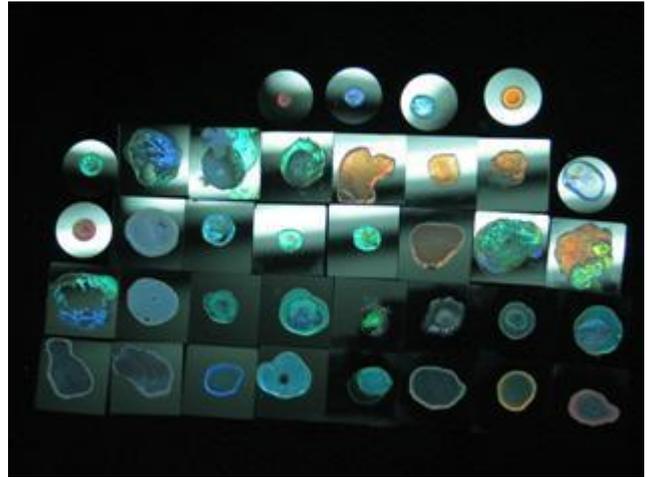
4. 由分散劑對起始劑的影響發現，在無分散劑情況下，起始劑本身就能縮小苯乙烯聚合的尺寸。但在加入分散劑後，聚合尺寸縮小的情形更明顯，由圖 6-1 便可看出起始劑與分散劑對小尺寸聚合的加成效應。
5. 同樣的情形也出現在對去離子水的加成反應上，所不同的在於分散劑對去離子水的反應，在於加大苯乙烯聚合的尺寸範圍，讓大尺寸更大，而小尺寸則越小。
6. 利用**苯乙烯**、**分散劑**與**起始劑**，三者濃度的調配，可聚合出單一粒徑各種尺寸的 PS 球，從而自組裝出**各種顏色**的一維**光子晶體**。

討論三：利用實驗發現並應用光奈米材料

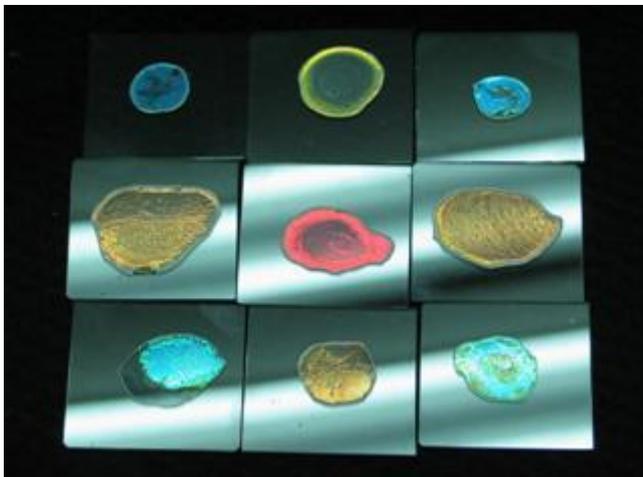
- 一、利用不同製程變項下，所製作的各種尺寸聚苯乙烯球乳化液，可作有趣的彩繪藝術。
- 二、可作為高反射性的鍍膜。透過光子晶體能隙現象能設計出針對特定波長高反射係數的結構，如布拉格反射鏡(BraggReflector)，反射率可以高達 99 % 以上。
- 三、將不同尺寸的苯乙烯乳化液，以不同比例混合，製成防偽的塗料。



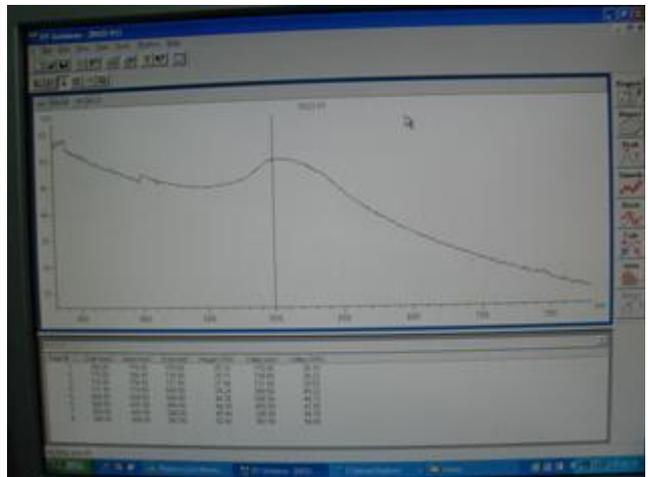
光照下呈現七彩豔麗的顏色



改換觀看角度，也會有顏色變化



不同大小 PS 顆粒，能反射不同顏色



光譜儀檢測

柒、結 論

一、利用改變標準製程的各種變項，發現各製程變項對聚苯乙烯球顆粒尺寸的聚合效應，加上利用比對各製程效應，歸納出精準調控與簡化製程的建議。透過實驗證明：苯乙烯、起始劑、分散劑、去離子水、加熱時間與溫度等，各變項間都有會相互影響。

二、研究發現整理

(一)無分散劑製程的苯乙烯聚合反應

1.加熱時間對 PS 球大小的影響(70~75°C)

(1)聚合顆粒由小→大，反射太陽光的顏色也分別由紅→橙→黃→綠→藍→紫。

(2)3 小時以內：時間越長，聚合顆粒越大。

(3)3 小時以上：時間越長，聚合顆粒大小不變。

2.苯乙烯濃度越高，PS 顆粒聚合也越大。

3.去離子水量越多，PS 顆粒聚合則越小。

4.起始劑濃度越高，PS 顆粒聚合則愈小。

5.熱浴的溫度越高，PS 顆粒聚合則愈小(70~95°C)。

(二)有分散劑製程的苯乙烯聚合反應

1.有分散劑參與作用，所得的聚苯乙烯球粒徑分布較窄。

2.分散劑的量越多，所形成的晶體顆粒也愈小。

3.起始劑的量越多，PS 顆粒聚合則愈小。

4.去離子水量越多，PS 顆粒聚合則越小。

(三)實驗操作過程發現

1.苯乙烯、加熱時間與有利於聚合較大尺寸 PS 球；而水量、起始劑、加熱溫度則不利於聚合大尺寸的 PS 球。

2.加熱時間愈久，會聚合成更大的顆粒；聚合完成時間約為 3 小時，此後，持續加熱，PS 球顆粒大小與色澤沒有改變。

3.分散劑十二烷基硫酸鈉可使苯乙烯分子均勻分布，進而聚合成均一粒徑的聚苯乙烯。

4.加熱時間不足 3 小時，聚合反應未完成，苯乙烯的粒徑分布較廣。

5.高溫會影響單體分子的凝聚，加熱溫度愈高時，PS 球顆粒則愈小；最佳的聚合溫度約 70~75°C。

6.蒸散膠態乳液，自組裝 PS 球光子晶體，最佳溫度為 50~55°C，太高溫效果較差，且易燒毀；溫度低耗時太久。

7.1mL 的苯乙烯、0.15M 過硫酸鉀溶液 1mL、0.05M 十二烷基硫酸鈉溶液 1~4mL、配成 50mL 的溶液，磁子以 900rpm 的轉速攪拌，在 70~75°C 的溫度下加熱 3 小時，可以聚合出各種可見光顏色的光子晶體所需之 PS 球尺寸。

三、研究的重要性

- (一)光子晶體應用範圍甚廣，舉凡物理、化學、生物及工程應用等，其創造出的全新功能產品，被視為下一代工業革命的技術源頭。
- (二)可以藉由**苯乙烯**、**去離子水**、**過硫酸鉀**及**十二烷基硫酸鈉**的適當配置，製出各種色彩的光子晶體，當做**表面塗膜**，或各類**彩繪**，重要是製造光子晶體不再是必須昂貴的儀器設備才能製作，藉由簡單的聚合反應，提供適當的條件，膠體溶液可以自組裝光子晶體。
- (三)利用 **PS 球排列**得到的**膠體晶體**作為**模板**，而後往其空隙中填充**高折射率材料**如**金屬奈米粒子**、**染料**、**複合顆粒**等，多次填充後、再鍛燒去 **PS 球**，可以容易地得到**反蛋白石結構**。

四、研究展望

膠體乳液的奈米小球必須做**有序排列**，才能形成**光子晶體**，如何使其有序排列，我們認為可以從下面二方向研究：

- (一)在十二烷基硫酸鈉參與聚合反應中，聚苯乙烯球被界面活性劑包覆，因而有大範圍的移動區域，又十二烷基硫酸鈉有弱極性，若**外接電場**，可以快速更緊密的有序排列。
- (二)將含 **PS 球**的水溶液從**底部冷卻**，若使水從底部結冰，會慢慢的將 **PS 球**從水和冰中排出，隨其濃度升高結晶成規則結構。

參考資料

丁敬 (200?): 膠體自組裝排列進展。化學進展, 第 16 卷第 3 期。

呂宗昕 (2004): 自然界中的奈米現象。臺大校友雙月刊, 32。網址:

<http://www.alum.ntu.edu.tw/wordpress>。

李宗薇 (1993): 師院「社會科教學研究」課程應用教學設計之實驗研究。台北: 師大書苑。

潘文福 (2004): 奈米科技融入九年一貫課程之領域主題規劃。生活科技教育月刊, 37(2), 20-25。

陳信龍 (2004): 高分子之自組裝奈米結構。CHEMISTRY (THE CHINESE CHEM. SOC., TAIPEI) December. 2004 Vol. 62, No.4, pp.455~460。

趙承琛 (1984): 界面活性劑探原。科學月刊, 1973 年 12 月 48 期。

羅時忠 (2000): 高濃乳液聚合法製備單分散聚苯乙烯膠乳反應機理研究。安徽師範大學學報 (自然科學版), 2000, 23(1): 98。

曹恒光、連大成 (2001): 淺談微乳液。物理雙月刊 (廿三卷四期) 2001 年 8 月。

南區奈米科技 K-12 教育發展中心 (2005): 奈米科技--基礎、應用與實作。新北市: 高立。

附件一：實驗結果整理列表

一、無分散劑製程數據

編號	反應試液				製程條件		成品規格		
	苯乙烯 (mL)	過硫酸鉀 (M)	十二烷基 硫酸鈉(M)	溶液體 積(mL)	加熱溫度 (°C)	加熱時間 (hr)	λ (nm)	PS 尺寸 (nm)	PS 晶體顏色
1	1	0.003	0	50	70~75	1	399.5	167.6	紫
2	1	0.003	0	50	70~75	1.5	504.9	211.8	綠
3	1	0.003	0	50	70~75	2	560.2	235.0	綠
4	1	0.003	0	50	70~75	2.5	619.8	260.0	橙
5	1	0.003	0	50	70~75	3	652.5	273.7	紅
6	1	0.003	0	50	70~75	3.5	652.5	273.7	紅
7	1	0.003	0	50	70~75	4	652.5	273.7	紅
8	1.5	0.003	0	50	70~75	3	691.4	290.0	紅
9	2	0.003	0	50	70~75	3	726.2	304.6	白
10	2.5	0.003	0	50	70~75	3	736.7	309.0	白
11	3	0.003	0	50	70~75	3	744.0	312.1	白
12	3.5	0.003	0	50	70~75	3	750.9	315.0	白
13	4	0.003	0	50	70~75	3	755.0	316.7	白
14	1	1mL	0	10	70~75	3	>780	大尺寸	白
15	1	1mL	0	20	70~75	3	763.4	320.2	白
16	1	1mL	0	30	70~75	3	699.2	293.3	紅
17	1	1mL	0	40	70~75	3	665.1	279.0	紅
18	1	0.0015	0	50	70~75	3	750.9	315.0	白
19	1	0.003	0	50	70~75	3	652.5	273.7	紅
20	1	0.0045	0	50	70~75	3	598.4	251.0	橙
21	1	0.006	0	50	70~75	3	560.2	235.0	綠
22	1	0.003	0	50	70~75	3	653	273.9	紅
23	1	0.003	0	50	80~85	3	518.8	217.6	綠
24	1	0.003	0	50	90~95	3	472	198.0	藍
25	1	0.003	0	50	70~75	3	652.5	273.7	紅

二、有分散劑製程數據

編號	反應試液				製程條件		成品規格		
	苯乙烯 (mL)	過硫酸鉀 (M)	十二烷基 硫酸鈉(M)	溶液體 積(mL)	加熱溫度 (°C)	加熱時間 (hr)	λ (nm)	PS 尺寸 (nm)	PS 晶體顏色
26	1	0.003	0.001	50	70~75	3	587.4	246.4	黃
27	1	0.003	0.002	50	70~75	3	534	224.0	綠
28	1	0.003	0.003	50	70~76	3	485.9	203.8	藍
29	1	0.003	0.004	50	70~75	3	385.3	161.6	紫
30	2	0.006	0.002	50	70~75	3	715.2	300.0	白
31	2	0.006	0.003	50	70~75	3	532.1	223.2	綠
32	2	0.006	0.004	50	70~75	3	440.1	184.6	紫
33	2	0.006	0.005	50	70~75	3	388.1	162.8	淡紫
34	2	0.006	0.01	50	70~75	3	<400	小尺寸	透明
35	1	0.00075	0.002	50	70~75	3	589.8	247.4	橙
36	1	0.0015	0.002	50	70~75	3	572.2	240.0	黃
37	1	0.003	0.002	50	70~75	3	534	224.0	綠
38	1	0.0045	0.002	50	70~75	3	479.2	201.0	藍綠
39	1	0.006	0.002	50	70~75	3	401	168.2	紫
40	1	1mL	2mL	10	70~75	2	>780	大尺寸	白
41	1	1mL	2mL	20	70~75	2	753.3	316.0	紅
42	1	1mL	2mL	30	70~75	3	656.6	275.4	黃
43	1	1mL	2mL	40	70~75	3	572.2	240.0	綠
44	1	1mL	2mL	50	70~75	3	534	224.0	綠

【評語】 030213

該團隊利用苯乙烯在水中聚合，生成奈米級聚苯乙烯球。當溶液乾燥後，奈米級聚苯乙烯球會進行自組裝產生光子晶體，對光干涉而產生七彩繽紛的顏色。該團隊利用不同的反應條件，控制聚苯乙烯球的直徑，更利用介面活性劑擴展球直徑的範圍。該團隊利用此方法，創造藝術圖案，同學表現活潑，極有創意。解析有條有理，值得嘉許。